

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157424

(43)Date of publication of application : 03.06.1994

(51)Int.Cl.

C07C 69/06

C07C 68/06

(21)Application number : 05-217954

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.08.1993

(72)Inventor : SCHOEN NORBERT
LANGER REINHARD DIPL. CHEM. DR.
BUYSCH HANS-JOSEF
WAGNER PAUL

(30)Priority

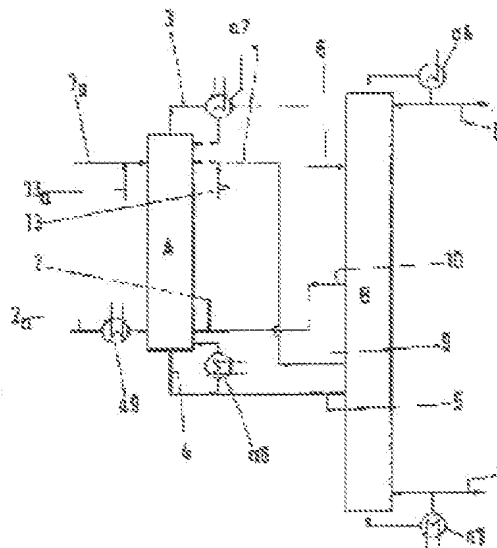
Priority number : 92 4226755 Priority date : 13.08.1992 Priority country : DE

(54) CONTINUOUS PRODUCTION OF DIARYL CARBONATES FROM DIALKYL CARBONATES

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare diaryl carbonates continuously by reacting dialkyl carbonates with phenols in the mass-coupled and energy-coupled combination of a counter column and a reactive column.

CONSTITUTION: The reaction is carried out in the mass-coupled and energy-coupled combination of a counter column A and a reactive column B, in which an aromatic hydroxyl compound 1 removed in an at least partially liquid state from the column B and a mixture 2 consisting of 100 to 95 pts.wt. of dialkyl carbonate removed in a gaseous state and 0 to 5 pts.wt. of alcohol in the column A are reacted with each other in the presence of a transesterification catalyst, in a liquid phase, at the temperature of 100 to 300° C and the pressure of 0.05 to 20 bar. The head product 6 (gaseous mixture of alcohols and raw materials) in the column A and a still residue product (containing alkylaryl carbonates) 5 are feed to the column B and the reaction is carried out at the temperature of 100 to 300° C and from 0.05 to 5 bar, and the diaryl carbonate formed is removed from the tube 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3413613

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-157424

(43) 公開日 平成6年(1994)6月3日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	片内修理番号	P I	技術表示箇所
C 0 7 C 66/06	Z	9279-4H		
66/06	Z	9279-4H1		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平6-217954	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国ゲー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成5年(1993)8月11日	(72) 発明者	ノルベルト・シェン ドイツ連邦共和国ゲー47800 クレーフェルト・ビルヘルムスホーフアレー82
(31) 優先権主張番号	F 4 2 2 6 7 6 6 . 2	(72) 発明者	ラインハルト・ランガー ドイツ連邦共和国ゲー47800 クレーフェルト・シャイブラーシュトラッセ111
(32) 優先日	1992年8月13日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアルキルカーボネート類からジアリールカーボネート類を連続的に製造する方法

(57) 【要約】

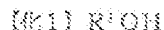
【目的】 ジアルキルカーボネート類からジアリールカーボネート類を連続的に製造する方法。

【構成】 例えば図1 (ここで、参照用数字は説明の中に明記する意味を有している) に従うカラムから成る特定の質量選成およびエネルギー選成組み合わせの中で、通常のエステル交換触媒を用いて反応させることにより、ジアルキルカーボネート類とフェノール類からジアリールカーボネート類を製造する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 向流カラムAと反応カラムBの質量連成およびエネルギー連成組み合わせの中で反応を行い、ここで、該反応カラムBから少なくとも部分的に液体状態で取り出される芳香族ヒドロキシル化合物と、気体状態でそこに向流で送り込まれる100から95重量部のジアルキルカーボネートと0から5重量部の式



【式中、 R^1 は、下記の意味を有する】を有する基礎的アルコールとの混合物とを、該向流カラムAの中で、エ
ステル交換触媒存在下の液相中、100から300℃の
温度および0.05から30バールの圧力で反応させ、
該混合物を該反応カラムBから気体状態で取り出し、そ
してこの混合物は芳香族ヒドロキシル化合物 Ar^1OH
を含んでいてもよく、そして釜残生成物としてA中で生
じる、少量のジアルキルカーボネートが含まれているか
否かに拘らずそして液体形態で均一に溶解している触媒
が含まれているか否かに拘らず、式

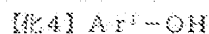


【式中、 Ar^1 および R^2 は、下記の意味を有する】を有
するアルキルアリールカーボネート類と未反応の芳香族
ヒドロキシル化合物との混合物を、該反応カラムBの底
部に送り込み、そしてヘッド生成物としてA中で生じ
る、アルコール類とまだ未反応のジアルキルカーボネ
ートと芳香族ヒドロキシル化合物との気体状混合物を、該
反応カラムBの上部に送り込むことで、これらを、Bの
反応部分の中で、100から300℃の温度および0.
05から5バールの圧力下、60から95%の割合ま
で反応させ、ここで更に、該カラムBの下方部分中の釜
残生成物としてジアリールカーボネートを取り出し、そ
して、Aに戻すべき、該芳香族ヒドロキシル化合物の液
体流れを、Bの中心部分およびAの釜残生成物のフィ
ードの上で取り出し、このAに戻すべき、ジアルキルカー
ボネートが95から100重量部でありそしてそれから
誘導されるアルコール類が0から5重量部である気体混
合物と芳香族ヒドロキシル化合物を、該液体芳香族ヒ
ドロキシル化合物のドローオフとAからのヘッド生成物の
インフィードとの間にあるBの中心部分で取り出し、そ
してその誘導されたアルコール類が60から20重量%
でありそしてジアルキルカーボネートが20から80重
量%の混合物を、Bからのヘッド流れとして取り出し、
そして反応したかまたは取り出されたジアルキルカーボ
ネートおよび反応した芳香族ヒドロキシル化合物を、Aま
たはBへのフィードで供給するように、上述した装置の
中で反応と分離を平行して行うことを特徴とする、エス
テル交換反応で知られているようなカラム装置中、本質
的に公知のエステル交換触媒の存在下、0.1から10
モル、好適には0.5から2モル、特に好適には0.8
から1.2モルの式



2

【式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝の C_1-C_8 -アルキ
ルもしくは C_1-C_8 -シクロアルキルを表す】を有する
ジアルキルカーボネート類と式



【式中、 Ar^1 は、下記の意味を有する】を有する芳香
族ヒドロキシル化合物とのエステル交換を行うことによ
る、式



【式中、 Ar^1 は、未置換のフェニルか、1から3個の
 C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシおよびハロ
ゲン基で置換されているフェニルか、或はナフチルを表
す】を有するジアリールカーボネート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、カラムから成る特定の質量連成
(mass-coupled) およびエネルギー連成 (energy-coupl
ed) 組み合わせの中で開始材料を反応させることを特徴
とする、通常のエステル交換触媒を用いてジアルキルカ
ーボネート類とフェノール類とからジアリールカーボネ
ート類を製造する連続方法に関する。

【0002】エステル交換を用い、炭酸の脂肪酸エステル
類とフェノール類から出発して炭酸の芳香族および脂肪
族-芳香族エステル類 (カーボネート類) を製造する
ことは、原則として公知である。これは平衡反応であり、
この平衡の位置は、ほとんど完全に、脂肪酸置換され
ているカーボネート類の方向に移る。従って、芳香族
カーボネート類とアルコール類から脂肪酸カーボネート
類を製造するのは比較的容易である。しかしながら、逆
に芳香族カーボネート類の方向にこの反応を実施するた
めには、高度に望ましくない状態の平衡方向に有効に移
すことが必要とされており、ここでは、高い活性を示す
触媒を用いる必要があるばかりでなく、適当な操作を用
いる必要がある。

【0003】フェノール類を用いた脂肪酸炭酸エステル
類のエステル交換では、多数の有効な触媒、例えばアル
カリ金属の水酸化物、ハロゲン化金属から成る群から選
択されるルイス酸触媒 [DE-OS (ドイツ国公開明細) 25
28 412およびDE-OS (ドイツ国公開明細) 25 52 907]、
有機錫化合物 [EP 879、EP 880、DE-OS (ドイツ国公開
明細) 34 45 552、EP 838 760]、鉛化合物 [EP-57/176
932]、ルイス酸/プロトン酸触媒 [DE-OS (ドイツ国公
開明細) 34 45 553] などが推奨されている。公知方法
におけるこのエステル交換は、追加的分離用カラムの有
り無しに拘らず、大気圧または加圧下のバッチ式反応槽
の中で行われている。この場合、最も高い活性を示す触
媒を用いたとしても、中間的な変換率である、フェノー
ルの約50%を達成する地点まででも、多数時間から成
る反応時間が必要とされている。従って、DE-OS (ドイ
ツ国公開明細) 34 45 552に記載されているように、種
々の有機錫化合物を用いた、ジエチルカーボネートとフ
ェノールとのバッチ式エステル交換を行う場合、180

3

で約2.4時間から成る反応時間後に達成されるジフェニルカーボネートの収率は、20%を超える大きさのみであり、そしてEP-879に記述されているように、有機触媒を用いたフェノールとジメチルカーボネートとのバッチ式エステル交換におけるフェノール変換率は、30時間後でも、理論値の34%である。

【0004】このことは、望ましくない熱力学的条件のため、高い活性を示す触媒系を用いた時でも、タンクまたは加圧オートクレーブ中で上記エステル交換反応を実施するのは、可能だとしても産業上の工程の意味で高度に不利である、と言うのは、得られる空間-時間収率が非常に劣っていると共に、高い反応温度における滞留時間が長く、そしてまた、エステル交換が不完全なことで、更に一層のエネルギーが必要とされる高い蒸留努力を要する必要があるからである。

【0005】このような操作はまた、高い選択性を示すエステル交換触媒を用い、そして高温で多数時間から成る長い滞留時間を用いたとしても、特に、顕著な割合で副反応、例えばエーテルの生成と共に二酸化炭素の消去が生じることから不利である。

【0006】従って、エステル交換中に生じてくるアルコールをモレキュラーシーブに吸着させることで、所望生成物の方向に反応平衡をできるだけ迅速に移す試みが成された【DE-63(ドイツ国公開明細)33 08 921】。該反応アルコールを吸着させるには多量のモレキュラーシーブが必要とされ、この量は、放出されるアルコール量を大きく越えていることは、上記反応に関する記述から明らかである。加うるに、用いられたモレキュラーシーブは、短時間後に再生される必要があると共に、アルキルアリールカーボネート中間体への変換率は比較的低い。このような方法は、従って、産業的に有利に利用され得るとは考えられない。

【0007】カラムの中で平衡反応、特にエステル化およびエステル交換反応を行い、このようにして有利に生成物が生じる方向にその平衡反応を移すことは公知である【例えば、E. Block, Chem.-Ing.-Techn. 49, 151 (1977); DE-68(ドイツ公開明細)3 809 417; B. Schlieper, B. Gutsche, I. KnuckおよびL. Jeronis, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990); Illmanns Encyclopaedia der Techn. Chemie, 「工業化学の百科事典」, 第4版, 3巻, 375頁, 1973; 同書, 第5版, B4巻, 321頁, 1992】。

【0008】EP 0 461 274 (NO 91/09832) には、次から次に連結されている1個以上の多段階カラムの中で芳香族カーボネート類を製造する連続エステル交換方法が記述されており、ここでは、ジアルキルカーボネート類もしくはアルキルアリールカーボネート類をフェノール類と反応させた後、容易に揮発する生成物、即ち反応アルコール類とジアルキルカーボネート類が、該カラムのヘッドの所で取り出されており、そして高沸点の生成

4

物、即ちアリールカーボネート類が、該カラムの足部の所で取り出されている。

【0009】既に知られている工程原理、即ちカラム中でのエステル交換反応の実施を、ここでは、特定の課題、即ちアルキルカーボネート類のエステル交換を行ってアリールカーボネート類を生じさせる課題に適用する、しかしながら、このエステル交換をより有利に実施することを可能にする特別な工学手段、そしてこのように困難なエステル交換に関するこのような特別な課題にこれらの装置と操作を合わせることは示されていない。

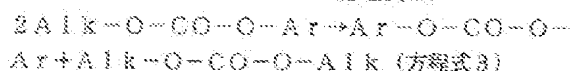
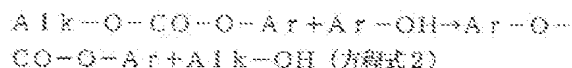
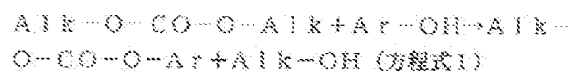
従って、例えば、2つの出発材料であるアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物を計量する様式は明らかに示されておらず、どちらも有利な技術であると強調されていない。例えばEP 0 461 274の図式1に従う技術において、これらの2つの開始材料の混合物は、該カラムの上方部分の中に送り込まれており、そして低沸点の反応生成物、即ちアルコール類と未反応のジアルキルカーボネートは、このカラムのヘッドの所で取り出されており、そしてこのカラムの足部の所では、未反応のジアルキルカーボネート類および芳香族ヒドロキシル化合物と一緒に高沸点の反応生成物であるアルキルアリールカーボネート類とジアリールカーボネート類が取り出されている。EP 0 461 274の図式2に従う技術において、アルキルカーボネート類と芳香族ヒドロキシル化合物との混合物は、該カラムの2つの異なる地点、即ちこのカラムの上方および下方1/3の所で供給されており、そして出発材料/生成物混合物は、EP 0 461 274の図式1に従う技術と同様にして取り出されている。この開示の中にもまた実施例の中にも、これらの開始材料を並流で送り込むのと向流で送り込むのとの間の明らかな差は示されていないが、これは、この工程の結果に対して大きな影響を示し得る。

【0010】更に、温度、圧力、触媒濃度および液体滞留時間に関する影響は考察されておらず、制限された請求の範囲の中でさえも、述べられている範囲は非常に幅広く、例えば温度に関しては、100から280℃の範囲であり、圧力に関しては0.1から200バールの範囲であり、触媒濃度に関しては0.001から50重量%であり、そして液体の滞留時間は0.05から2時間である。

【0011】この開示では、ジアルキルカーボネート類からジアリールカーボネート類への変換で起こる個々の反応において、各場合共好適である異なる操作、例えば下記の方程式1に従う、芳香族ヒドロキシル化合物と一緒にジアルキルカーボネート類を用いてアルキルアリールカーボネート類を生じさせる第一エステル交換段階、方程式2に従う、ジアリールカーボネート類を生じさせる第二エステル交換段階、そして方程式3に従う不均等化は考察されていない。

【0012】

5



(ここで、A1k=アルキル、Ar=アリール) このEP 461 274の具体例は、本分野の技術者に対して、ジアルキルカーボネート類とフェノール類とのエステル交換はカラム中の公知方法による公知様式で連続的に実施され得るが、その変法、即ち高温であるか低温であるか、並流であるか向流であるか、低圧であるか高圧であるか、モル比が大きいか小さいかなどは重要でないと考えた結論を与える。簡単に言えば、このような特別なエステル交換課題の場合、改良の可能性およびそれ以上有利な操作の可能性は存在していないとの結論を与えるにちがいない。

【0013】従って、述べられている実施例を用いることで、上記EPの実際の値を評価することができる。

【0014】これらの実施例から、フェノール類とジアルキルカーボネート類とのエステル交換の場合、上昇させた圧力および比較的高い温度でさえ、ジアルキルカーボネートのモル過剰量を3以上にしても、その変換率は10から15%の範囲と低く(最良の場合で約19%)、そして特に、達成される空間-時間収率は非常に低く0.02kg・1・h⁻¹のみである。とりわけ、非常に大きなカラム、即ち長さが6mであり容積が約300リットルの、20個のプレートに有するカラムが用いられていたことから、上記は特に驚くべきことである。ジアルキルカーボネート変換率が低くなることを犠牲にした、ジアルキルカーボネートを過剰に用いることによって達成され得る高いフェノール変換率は、化学論的理由で如何なる場合でも得られる必要がある。このことは、ヘッドの所で取り出されるジアルキルカーボネートが含有しているアルコール量は極めて低く、従って産業上の工程では、かなり多量の未反応開始生成物を循環させてこれらをその少量の反応アルコールから分離する必要があることを意味している。単位時間当たりの与えられた生産量に関する空間-時間収率が低いことで、反応槽が非常に大きくなると共に必要とされる蒸留容量も非常に大きくなる。

【0015】方程式3に従う、下流の第二カラムの中で行われているアルキルアリールカーボネート類の不均等化反応は、より高い収率で進行するが、このようなアルキルアリールカーボネート類の不均等化は、フェノール類との更に一層のエステル交換に比較すると、ジアリールカーボネート類の産業合成にとってあまり有利とはならないであろう。と言うのは、単に2個に1個のアルキルアリールカーボネート分子がジアリールカーボネート最終生成物に変換されて、その他の半分は開始ジアルキ

6

ルカーボネートに戻されるからである。

【0016】例えば、EP 0 461 274の実施例22から30 [ここでは、続いて連結されている2つのカラム中での反応が記述されており、そしてこの第二カラムからのヘッド生成物の組成は、図式4または5の中のフィード流れ番号6として述べられている]において、かなりの量のフェノール類が存在しているにも拘らず、この第二反応段階では全くアルコールが生じておらず、従って、方程式2に従う第二エステル交換段階の比率はゼロに等しいことは明らかである。

【0017】ジアリールカーボネート類の製造、特にジメチルカーボネートとフェノールからジフェニルカーボネートを製造する産業工程において、重要なのはフェノール変換率ばかりでなく、特定のフェノール変換率を達成するに必要とされるジメチルカーボネート量およびそれから生じるジメチルカーボネート変換率も重要である。実際、上記工程変法で達成され得るジメチルカーボネート変換率は低く、従ってそのカラムヘッドの所のジメチルカーボネート中のメタノール濃度は低く、例えばメタノール濃度は5から10重量%である。しかしながら、EP 0 461 274では、開始材料としての限定なしに、純粋なジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートが用いられている。ジアルキルカーボネート類に関して得られる変換率は低く、数パーセントのみであることを鑑み、これは理解され得ることであり、明らかに絶対的に必要である、と言うのは、平衡の位置が望ましくない位置であることから、もしアルコールが入っているジアルキルカーボネートを用いるとその変換率は更に低くなり、従って産業的に許容されるものでなくなるであろう。しかしながら、メタノールはジメチルカーボネートと一緒にあって、メタノールが70重量%でありジメチルカーボネートが30重量%である組成を有する共沸物を形成し、これを分離するには多大な蒸留努力が必要とされる。

【0018】しかしながら、該ジメチルカーボネート生成物流れから非常に少量の反応メタノールを除去するには、特に高い分離努力が必要とされ、その結果として、未反応のジメチルカーボネートを純粋な形態でこのエステル交換過程に戻すのは、非常に高い努力でもってのみ達成され得るものである。これもまた特に経済的重要性を有する、と言うのは、反応槽を1回過す間に達成され得るジメチルカーボネート変換率が小さいことから、循環させるジメチルカーボネートの量が非常に多くなるからである。

【0019】ジアルキルカーボネート類とフェノール類からジアリールカーボネート類を製造する改良エステル交換方法の目的は、従って、1番目として、該ジアルキルカーボネート開始材料流れ中に存在している有意量のアルコールを許容されるように、そして2番目として、方程式2に従うエステル交換段階を促進する、即ちフェ

7

ノールとアルキルアリールカーボネートとをエステル交換させてジアリールカーボネートを生じさせると共に、アルキルアリールカーボネートの不均等化を抑制することにある。

【0020】アルコール類は少量でさえ、既に生じたアリールカーボネート類と反応することは質量作用法則から推測され得る。と言うのは、高度に好ましくない位置にあるエステル交換平衡のため、再び開始材料の方向に進むからである。従って、上述した1番目の目的を實現化する見込みはないように見える。EP 0 461 274の著者

もまた明らかにこのことを仮定していた。
【0021】ジアリールカーボネートが生じるフェノールとアルキルアリールカーボネートとのエステル交換(方程式3に従う)は、EP 0 461 274の結果に従い、2つのアルキルアリールカーボネート分子が生じる不均等化(方程式3に従う)に比較して明らかに不利であるか或は完全に抑制される。従って、この2番目の目的が達成され得るか否かは非常に疑問視されると考えられる。産業合成では、更に、装置の大きさを小さくするための3番目の目的として、EP 0 461 274に述べられているよりも空間-時間収率を上昇させる試みが必要とされている。これに関しても同様に、EP 0 461 274は全く解決方法を与えていない。

【0022】驚くべきことに、所望の目的を實現化することが可能であると共に更に最適なエネルギー利用が達成される多段階方法で、フェノール類とジアルキルカーボネート類とのエステル交換を実施することが可能であることをここに見出した。この目的で、2つのカラム型反応槽の質量連続およびエネルギー連続組み合わせを用いる。

【0023】従って、本発明は、向流カラムAと反応カラムBとの質量連続およびエネルギー連続組み合わせの中で反応を行い、ここで、該反応カラムBから少なくとも部分的に液体状態で取り出される芳香族ヒドロキシ化合物と、気体状態でそこに向流で送り込まれる100から95重量部のジアルキルカーボネートと0から5重量部の式

【0024】

【化8】 R^1OH (IV)

【式中、 R^1 は、下記の意味を有する】を有する基礎的アルコールとの混合物とを、該向流カラムAの中で、エステル交換触媒存在下の液相中、100から300℃の温度および0.05から20バールの圧力で反応させ、該混合物を該反応カラムBから気体状態で取り出し、そしてこの混合物は芳香族ヒドロキシ化合物 Ar^1OH を含んでいてもよく、そして釜残生成物としてA中で生じる、少量のジアルキルカーボネートが含まれているか否かに拘らずそして液体形態で均一に溶解している触媒が含まれているか否かに拘らず、式

【0025】

8

【化7】 $Ar^1-O-CO-O-R^1$ (V)

【式中、 Ar^1 および R^1 は、下記の意味を有する】を有するアルキルアリールカーボネート類と未反応の芳香族ヒドロキシ化合物との混合物を、該反応カラムBの底部に送り込み、そしてヘッド生成物としてA中で生じる、アルコール類とまだ未反応のジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物との気体状混合物を、該反応カラムBの上部に送り込むことで、これらを、100から300℃の温度および0.05から5バールの圧力下、50から95%の割合まで反応させ、ここで更に、該カラムBの下方部分中の釜残生成物としてジアリールカーボネートを取り出し、そして、Aに戻すべき。該芳香族ヒドロキシ化合物の液体流れを、Bの中心部分およびAの釜残生成物のフィードの上で取り出し、このAに戻すべき、ジアルキルカーボネートが95から100重量部でありそしてそれから誘導されるアルコール類が0から5重量部でありそして芳香族ヒドロキシ化合物を含んでいる気体混合物を、該液体芳香族ヒドロキシ化合物のドロオフ(draw-off)とAからのヘッド生成物のインフィード(infeed)との間にあるBの中心部分で取り出し、そしてその誘導されたアルコール類が80から20重量%でありそしてジアルキルカーボネートが20から80重量%の混合物を、Bからのヘッド流れとして取り出し、そして反応したか或は取り出されたジアルキルカーボネートおよび反応した芳香族ヒドロキシ化合物を、AまたはBへのフィードで補給するように、上述した装置の中で反応と分離を平行して行うことを特徴とする、エステル交換反応で知られているようなカラム装置中、本質的に公知のエステル交換触媒の存在下、0.1から10モル、好適には0.5から2モル、特に好適には0.8から1.2モルの式

【0026】

【化8】 $R^1-O-CO-O-R^1$ (I I I)

【式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝の C_1-C_4 -アルキルもしくは C_1-C_4 -シクロアルキルを表す】を有するジアルキルカーボネート類と式

【0027】

【化9】 Ar^1-OH (I I)

【式中、 Ar^1 は、下記の意味を有する】を有する芳香族ヒドロキシ化合物とのエステル交換を行うことによる、式

【0028】

【化10】

$Ar^1-O-CO-O-Ar^1$ (I)

【式中、 Ar^1 は、未置換のフェニルか、1から3個の C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシおよびハロゲン基で置換されているフェニルか、或はナフチルを表す】を有するジアリールカーボネート類の製造方法に関する。

【0029】従って、本発明に従って製造され得るジア

リールカーボネート類は、式

【0030】

【化11】



【式中、 Ar^1 は、上述した意味を有する】を有する化合物、例えばジフェニルカーボネート、異性体ビストリルカーボネート類、異性体ビス（エチルフェニル）カーボネート類、異性体ビス（クロロフェニル）カーボネート類、異性体ビス（プロモフェニル）カーボネート類、異性体ビス（メトキシフェニル）カーボネート類、ビス（1-ナフチル）カーボネート、ビス（2-ナフチル）カーボネートおよびビス（1, 6-ジメチルフェニル）カーボネートであり、好適にはジフェニルカーボネートおよびビス（トリル）カーボネートであり、特に好適にはジフェニルカーボネートである。

【0031】従って、用いられ得る芳香族ヒドロキシル化合物は、式

【0032】

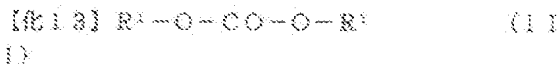


【式中、 Ar^2 は、上述した意味を有する】を有する化合物である。

【0033】挙げられ得る例は、フェノール、異性体クレゾール類、異性体エチルフェノール類、異性体クロロフェノール類、異性体プロモフェノール類、異性体メトキシフェノール類、異性体ナフトール類およびキシレノール類である。フェノールおよびクレゾール類が特に好適に用いられ得る。フェノールそれ自身が非常に特に好適に用いられ得る。

【0034】本発明に従い、式

【0035】



【式中、 R^1 は、上述した意味を有する】を有するジアルキルカーボネート類、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートおよびジシクロペンチルカーボネートが用いられる。ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートが特に好適に用いられ、そしてジメチルカーボネートが非常に特に好適に用いられ得る。

【0036】直鎖もしくは分枝 C_1-C_{10} -アルキルは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルまたはヘキシルである。

【0037】直鎖もしくは分枝 C_1-C_{10} -アルコキシは、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシまたはイソブトキシである。

【0038】ハロゲンは、例えばフッ素、塩素または臭素であり、好適にはフッ素または塩素であり、特に好適には塩素である。

【0039】カラムAとして表示する反応槽は、この場合主に向流技術で運転される、即ちこのカラムのヘッドから流れ落ちる液体芳香族ヒドロキシル化合物が、反対方向に気体状態で送り込まれるジアルキルカーボネートと、主要カラム部分上で反応し、ここで、これらの両方の開始材料は、第二反応槽Bの適切な位置で取り出される。生じてくるアルキルカーボネートは、適宜未反応の芳香族ヒドロキシル化合物およびジアルキルカーボネートと一緒に、カラムAの足部の所で取り出され、そして容易に揮発する反応アルコールは、未反応のジアルキルカーボネートおよび該芳香族ヒドロキシル化合物との混合物として、該カラムAのヘッドの所で取り出される。好適な技術では、まだ反応していないフェノールの有意量をこのカラムの足部で蒸発させてこの反応槽に戻す必要がなく、また反応していないジアルキルカーボネートの有意量をこのカラムのヘッドの所で還流させて戻す必要がなく、その結果として、この工程のこの位置におけるエネルギー入力とエネルギー取り出しは比較的低いままである。このカラムAのヘッドおよび足部の所で生じる生成物/開始材料流れを、適切な位置で、カラム横反応槽Bに送り込む。

【0040】この反応槽Bの中では、該反応槽Aの中で生じるアルキルアリールカーボネートが、「反応滞留」の意味で更に反応する。本発明の意味における「反応滞留」に関する必須特許は下記の通りである：アルキルアリールカーボネートがこの反応槽の反応ゾーンからその上部または底部の所で出て来るのを、温度勾配を特別に選択することで実質的に防止すること。容易に揮発する反応生成物、即ちここでは反応アルコール、ジアルキルカーボネートおよび過剰のフェノールを、カラムBの上方部分および中心部分に輸送し、そして揮発し難い反応生成物、即ちここではジアリールカーボネートを、（6）により該カラムの足部の所で取り出す。

【0041】反応槽Bでは、更に一層の分離過程が同時進行しており、これによって、まだ未反応の芳香族ヒドロキシル化合物および低級アルコールと高級アルコールのジアルキルカーボネート/アルコール混合物を、互いに分離されている位置でこの反応槽から取り出すことが可能になり、ここで、この高級アルコールのジアルキルカーボネート画分は、低沸点生成物としてカラムBのヘッドの所で取り出される。該低級アルコールのジアルキルカーボネート画分と該芳香族ヒドロキシル化合物は反応槽Aに戻される。

【0042】カラムAおよびカラムBに必要とされている開始材料は、連結されている個別の反応槽から、このようにして交互に得られる。反応によるか或は生成物と一緒に排出によって、この過程全体に対して失われる開始材料は、上述した向流技術の意味において、直接反応槽Aに送り込まれ得るか、或は好適には、反応槽Bの中心もしくは上方部分に送り込まれ得る（図1および2参

図)。

【0043】この工程全体のためのエネルギーの大部分は、反応槽Bの下方部分に導入され、そこでは、該ジアルキルカーボネートを生じさせる反応のために用いられ、このカラムの中心および上方部分の中に入る過剰の逆蒸留用(back-distilling)芳香族ヒドロキシル化合物によって持ち込まれ、そしてそこで、上述した分離を推進する。同時に、カラムBからのエネルギーは、反応槽BからAに戻される開始材料流れを通して、カラムAの運転に用いられ得る。

【0044】特定のエステル交換過程に適合している上記操作を用いることにより、カラム型の2つの質量達成およびエネルギー達成反応槽の中で、該アルキルアリールカーボネート中間体の単離を行うことなく、該芳香族ヒドロキシル化合物の高変換率と該ジアルキルカーボネート類の高変換率が同時に達成される。該反応槽Bの足部およびヘッドの所で取り出される生成物は、既に大きく富裕化されており、従って精製が容易であるか、或は例えばジメチルカーボネートを新しく製造する目的で、連結されている列になった過程に直接戻すことができる。例えば、反応槽Bのヘッドの所でメタノール/ジメチルカーボネートの混合物が得られるが、これらは、実際上既に30:70重量%のメタノール/ジメチルカーボネート共沸物から成る組成を有しており、ジメチルカーボネートを製造するためのエステル交換過程で更に一層の濃縮を行う必要なく使用され得る。更に、本発明に従う工程にアルコール含有ジアルキルカーボネート類を導入することも可能である。このエネルギーは、實質的に、この工程の1つの位置、即ち反応槽Bの底部末端の所で導入され、そしてまた再び1つの場所、即ち該カラムBのヘッドの所で取り出され、そして繰り返して、種々の工程段階用として内部で利用される、即ち本発明に従う方法を用いることで、エネルギーを最適な利用することが可能になる。

【0045】「向流カラム」と呼ぶ反応槽Aは、最も簡単な場合として、通常の投げ込み充填物、配列させた充填物、または蒸留に用いられるカラム内容物が備わっている、等温加熱されているか或は好適には断熱的に絶縁されている管を表している。

【0046】このカラムの底部末端には、上昇させた温度で運転される脱溶媒バルブが備わっていてもよく、ここでは、したたり落ちる液相からの、送り込まれるジアルキルカーボネートの實質的もしくは完全な分離が実施され、このジアルキルカーボネートは再び気相としてこのカラムのエステル交換領域の中に入り込まれる。加うるに、このカラムの上方部分には、富裕化部分が備わっていてもよく、これは、低沸点の反応アルコール類またはジアルキルカーボネート類から、共に蒸発するフェノールまたはアルキルフェニルカーボネートを分離して、これを、液体状態でこのカラムのエステル交換部分の中

に戻す。

【0047】しかしながら、好適な技術では、これらの位置に上記富裕化部分または脱溶媒部分を置く必要はない。

【0048】本発明に従う方法に関連して、この反応に必要なとされるエネルギーは、ジャケット加熱または他の熱交換器を通して導入されるばかりでなく、用いるフェノールまたは気体状態で送り込むジアルキルカーボネートと一緒に導入されるのが好都合である。このジアルキルカーボネートを蒸発させるエネルギーは、望まれるならば、独立した蒸発装置またはこのカラムの中に一体化されている蒸発装置を通して与えられてもよい。加うるに、このカラムの中に内部もしくは外部熱交換器を組み込むことで、反応熱の補充を行ってもよい。このカラムは、その長さ全体に渡って同じ温度であるか或は温度勾配を示してもよい。エステル交換部分、脱溶媒部分および富裕化部分の設計は、本分野の技術者によって行われ得る。

【0049】用いるべき投げ込み充填物または配列充填物は、蒸留に通常なものであり、例えばUlmann's Encyclopedia der Technischen Chemie [ウルマンの工業化学百科事典]、第4版、2巻、528頁、または関連装置の工学会社の会社小雑誌の中に記述されているものである。挙げられる例は、種々の材料、例えばガラス、石器、ほうろう、ステンレス鋼、プラスチックなどで作られているラシヒリングまたはPallring, Berl, Intaloxまたはトロイダルサドル, Interpack充填物であり、特に金属が用いられている場合、これらを加工作して織物またはメッシュ形態を生じさせることができる。大きな表面積を有していると共に良好な潤滑性と十分な液相滞留時間を示す。投げ込み充填物および配列充填物が好適である。

【0050】これらは、例えばPallおよびNovolaxリング, Berlサドル, BX充填物, Montz-Pak, Mellapak, Melladur, KerapakおよびCY充填物などである。

【0051】しかしながら、本発明に従う方法、特に反応槽Aでは、充填したカラムばかりでなく固定された内容物(Internal)が備わっているカラムも適切である。トレーカラム(tray columns)が一般に適切であり、例えばシーブトレー、バブルキャップ(bubble-cap)トレー、バルブトレー、トンネルトレーおよび遠心トレーなどが備わっているカラムであり、これらは更に種々の構造で存在していてもよい。とりわけ、高い滞留時間と良好な質量移動を有するバブルキャップトレーまたはバルブトレーが備わっているカラム、例えばDE-03(ドイツ国公開明細)2503195の中に記述されているような、例えば高いオーバーフローウェアー(overflow weirs)を有するバブルキャップトレーカラムが好適である。

【0052】反応槽Aとして用いるカラムが有する理論

的なプレート数は3から50個、好適には3から30個、特に好適には5から20個のプレートであり、そしてこの液体滞留量は、このカラムの内部容積の1から80%、好適には5から75%、特に好適には10から50%である。用いられ得るエステル交換部分および脱溶媒部分および富裕化部分に関する、より正確な設計は、本分野の技術者によって成され得る。

【0053】該カラムAは、この工程全体（図1から3）の中で、その上半分、好適にはその上方1/3、特に好適にはトップトレーの上か或はこの充填物のヘッドの所で、該カラムB由来のフェノール流れが、（1）を通して、好適にはこのカラムのこの位置に広く存在している温度で、液体状態で送り込まれる。このフェノールの流れは、恐らくは、ジアルキルカーボネートとアルコールを低濃度で含んでいる可能性があるが、これは、与えられた温度における相当するフェノール中の上記成分の溶解度に相当している。所望の温度は、個別の熱交換器を用いることで達成され得る。しかしながら、このフェノールは、好適には、更に一層の加熱もしくは冷却が行われることなく、カラムBの（9）の所で取り出され、そしてカラムAの（1）の所に送り込まれる。

【0054】カラムBの（10）から取り出されるジアルキルカーボネート流れは、一般に120から230℃の温度の蒸気状態で、（2）を通して、カラムAの底半分の中に、好適には存在し得る脱溶媒ゾーンの上に送り込まれる。このジアルキルカーボネート流れは、相当するアルコールを0から5重量%、好適には0.1から3重量%、特に好適には0.2から2重量%含んでいると共に、かなりの量のフェノールを含んでいる。

【0055】該反応アルコールは、該エステル交換ゾーンを通過した後、そして恐らくは富裕化ゾーンを通過した後、このカラムヘッドの（3）の所で取り出される。これは一般に、過剰もしくは未反応のジアルキルカーボネートをまだ含んでおり、そして富裕化部分が存在していない場合、これはまた比較的多量の該芳香族ヒドロキシ化合物を含んでいる。このヘッド流れは、好適には、予め濃縮されることなく、気体状態でカラムBの（6）に送り込まれる。

【0056】既に生成した少量のジアリールカーボネートが含まれているか否かに関らず、可溶触媒が含まれているか否かに関らず、そして脱溶媒部分が関わっていない技術の場合ジアルキルカーボネートが含まれている、アルキルアリールカーボネートと過剰もしくは未反応のフェノールとの混合物は、該エステル交換ゾーンと脱溶媒部分（存在している場合）を通過した後、カラムAの底部（4）の所を出る。この釜底（bottom）生成物は、（5）を通して直接第二エステル交換カラムBの中に送り込まれる。

【0057】この触媒は、好適には、少量のフェノール

が含まれているか、反応アルコールが含まれているか、或はこの系にとっては外来物である適切な不活性溶媒の中に溶解しているか或は懸濁している形態で、フェノールフィード（1）の上方か或はそれと同じ高さの所でカラムAの（13'）に導入される。この触媒は、特に好適には、該カラムB由来の液体フェノール流れと一緒にカラムAに送り込まれるが、ここでは、この触媒は、例えば、側面にある（13）の所で該フェノール流れの中に導入され得る。不均一触媒が用いられる場合、これらは、上述した充填物との混合物としてか、充填物の代わりとなる適切な形態としてか、或は組み込まれたカラムトレー上の床として用いられ得る。

【0058】カラムAの中で用いられる開始材料のモル比は、用いられるフェノール1モル当たり0.1から10モル、好適には0.2から5モル、特に好適には0.5から3モルのジアルキルカーボネートで変化する。

【0059】該反応槽Aにおけるエステル交換は、このカラム中、100から300℃の温度、好適には120から250℃の温度、特に好適には140から230℃の温度で実施され得る。存在している若干の温度勾配は、与えた温度範囲の中にあり、そしてこれは、このカラムのヘッドからこのカラムの底部に向かって上昇する。この場合、このエステル交換領域中の反応温度が使用フェノールの蒸発温度以上にならないことを保証すべきである。従って、大気圧下ばかりでなく、代替として、50ミリバールから20バールの加圧もしくは減圧下で本発明に従うエステル交換を実施するのが有利である。好適な圧力範囲は、0.2から12バールであり、特に好適な圧力範囲は0.5から10バールである。

【0060】該カラムAの空間-時間食荷は、1時間当たりの有効カラム体積1mL当たり0.25から3gの全反応体量であり、好適には0.05から3g/mL/時、特に好適には0.1-2g/mL/時であり、この場合の有効カラム体積は、該充填物の体積であるか、或は固定された内容物が位置している体積である。

【0061】「反応カラム」として表示する反応槽B（図1から3）は、カラムパイプで作られており、これに用いられる温度プロファイルは、上部から底部に向かって見て上昇しており、50から320℃、好適には60から300℃の温度範囲が含まれる。このカラム反応槽の個々の部分における温度勾配を調整する目的で、これらの部分には、絶縁または自動温度調節装置が備わっていてもよい。この場合の自動温度調節装置は、必要に従い、加熱または冷却を及ぼす（a2およびa3）。この反応槽Bは、気体充填および液体充填、並びに必要とされる滞留時間に相当して、その長さ全体の種々の部分で、広がっているか或は狭くなっているもよい。

【0062】反応槽Bのカラム管には、蒸留で用いられる通常の投げ込みもしくは配列充填物を詰め込むことが可能であり、そしてまた、固定された内容物を有するこ

とも可能であるが、好適には、異なる種類の投げ込み充填物、配列充填物または固定内容物を個々のカラム領域内で用いることも可能である。用いられる投げ込み充填物または配列充填物は、蒸留に通常のもの、例えばUllmanns Encyclopaedie der Techn. Chemie [ウルマンの工業化学百科事典]、第4版、2巻、529頁または関連装置の工学会社の会社小雑誌の中に記述されているものなどである。挙げられる例は、種々の材料、例えばガラス、石器、ほうろう、ステンレス鋼、プラスチックなどで作られているラシヒリングまたはパilling、Berl、Intallexまたはトロイダルサドル、Interpack充填物であり、特に金属が用いられている場合、これらを加えて織物またはメッシュ形態を生じさせることができる。好適な投げ込み充填物および配列充填物は、例えばPallおよびNovolaxリング、Berlサドル、BX充填物、Moutz-Pak、Metallpak、Melladur、KerapakおよびCY充填物などである。

【0063】しかしながら、この反応槽Bに適切なものは、充填されたカラムばかりでなく固定された内容物が備わっているカラムも適当である。トレーカラムに通常のものが一般に適切であり、例えばシーブトレー、バブルキャップトレー、バルブトレー、トンネルトレーおよび遠心トレーなどであり、これらは更に種々の構造で存在していてもよい。とりわけ、高い滞留時間と良好な質量移動を有するバブルキャップトレーまたはバルブトレー、例えば高いオーバーフローウェアーを有するバブルキャップトレーカラムが好適である。

【0064】カラムBの反応領域では、固定内容物が好適であり、他方、分離を行う部分では、投げ込み充填物および固定充填物が好適である。

【0065】このカラムBの底部末端には、断熱的絶縁カラム部分で分離されていてもよい1種以上の蒸発装置が配置されている。これらの蒸発装置は、このカラムの内側か或は好適にはその外側に配置されていてもよい。本発明の工業的具体例において、工業で通常の装置、例えば傾斜蒸発装置、流下液膜式蒸発装置および螺旋管蒸発装置などを用いる。

【0066】「反応ゾーン」と呼ぶ中心領域内該蒸発装置ゾーンの上には、固定されている内容物が好適に用いられ、そして特に好適には、大きな液体滞留量を有するもの、例えば高いオーバーフローウェアーを有するバブルキャップトレーが用いられる。この領域内の理論的なプレート数は、2から50個、好適には2から25個、特に好適には2から15個である。この領域の液体滞留量は、この内容物の内部容積の5から80%、好適には10から75%、特に好適には15から50%である。

【0067】再び、このカラムの上記領域の上には、蒸留による材料分離に特に適切な他の充填物もしくは内容物が備わっている。このカラムBの上方末端には、この

カラムに対する特定の選流を達成することを可能にする富裕化部分が配置されている。本発明の好適な具体例において、この工程全体に必要とされているエネルギーの大部分は、カラムBの底部末端に配置されている蒸発装置によってこの過程に導入され、そして過剰なエネルギーの大部分は、再び、反応槽Bの上方末端に配置されている富裕化部分によって取り出される。このエネルギーは、カラムAおよびB中の分離および反応の進行で内部的に用いられる。

【0068】このカラムBは、この工程全体(図1から3)の中で、カラムAの(4)の所から取り出される流れ[これは、アルキルアリアルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物で構成されているが、少量のジアリアルカーボネート、ジアルキルカーボネートおよびエステル交換触媒を含んでいてもよい]が液体状態でフィード(5)を通して「反応ゾーン」と呼ぶ領域の上に存在しているこのカラムの中心部分の中に送り込まれるようにして運転される。この流れは、「反応ゾーン」を通り、そしてそこで部分的にジアリアルカーボネートに変換され、そしてまだ反応していない反応体は、記述した蒸発装置により、気体状態で、該カラムBの中心および上方部分の中に輸送されて戻される。これらはそこで凝縮して再び反応することにより、ジアリアルカーボネート最終生成物を生じる。このジアリアルカーボネート最終生成物は、このカラムの底部領域の中で、最も高い沸点を有する反応成分として富裕化され、そしてそこで、恐らくは均一に溶解している触媒と少量のアルキルアリアルカーボネートおよび芳香族ヒドロキシル化合物と一緒に(7)を通して排出される。これに関連した底部循環ヒーターは(a1)である。

【0069】上述した生成物流れ[これは、カラムAの(3)の所からヘッド生成物として取り出される]は、好適には気体状態で、(6)を通して、該カラムBの上半分、好適には上1/3の中に送り込まれる。この生成物流れは、カラムBの上方部分で、(I)式(IV)を有するアルコールが80から20重量%でありそして式(III)を有するジアルキルカーボネートが20から80重量%の混合物、好適には式(IV)を有するアルコールが30から70重量%でありそして式(III)を有するジアルキルカーボネートが70から30重量%の混合物と、(II)ジアルキルカーボネート(III)が95から100重量%でありそして式(IV)を有するアルコールが0から5重量%の混合物、好適には(III)が97から99.8重量%でありそして(IV)が3から0.2重量%の混合物とに分けられる。この混合物(II)は、示した組成に加えてそして100%記号以上で、常に該芳香族ヒドロキシル化合物も含んでいる。このような分離を行うには、10から50個の理論的プレート、好適には10から30個の理論的プレートが備わっているカラム領域が必要とされ、ここで

は、特定的に調整可能な遠流がこの分離に影響を与え得る。高級アルコールの部分流れ(1)を、このヘッドの(8)の所を通して取り出した後(コンデンサ4)、更に一層の処理を行う所に送り込むか、或は恐らくは、このアルコールを濃縮するのが適切な場合、ジアルキルカーボネートを製造するための上流のエステル交換過程に直接送り込むことができる。低級アルコールの部分流れ(11)を、示した分離領域の下で(10)を通して取り出した後、上述したように、気体状態で該カラムAの(2)の所に戻す。蒸留で上記分離を行うためのエネルギー、および気体流(10)から(2)に過熱するためのエネルギーは、本質的に、カラムBの足部から高温で蒸留された後、このカラムBの中心領域で再び凝縮するフェノールとアルキルアリアルカーボネートによって供給される。必要ならば、このカラムの中心領域に存在している更に一層の熱交換器を用いてこれらの過程を支持することができる(図2および3中のa2またはa2とa3)。

【0070】式(11)を有する凝縮フェノールは、該ジアルキルカーボネート流れ(10)のドローオフ(draw-off)地点の下に在る。該カラムBの適切な地点(9)の所で、それが有する沸点の直ぐ下の温度の液体状態で取り出された後、上述したように、液体状態でカラムAの(1)の所に戻す。このフェノールの流れを分割するには、2から20個、好適には3から10個のプレートが備わっているカラム部分が必要である。更に、該フィード位置(8)と該気体ドローオフ位置(10)の間に在る気体側で、この反応槽を分割して、このカラムBのこの位置で、液体が上から下にのみ流れることを可能にするのが好適である可能性があり、次に、この気体流れとエネルギー流れを、調整可能な蒸気部分により、部分的に(10)から(2)を通してカラムAの中に送り込み、そして(3)から(6)を通して、このカラムBの上方部分の中に送り込むことが好都合であり得る。これは、例えば、特別な中間プレートを(9)と(10)の間に置くことによって可能になり得る。

【0071】特別な技術(図3)において、粗生成物の混合物(7)〔これは、本質的にジアリアルカーボネートで構成されている〕を、0.05から1.0バールの圧力下、下流の分離反応槽Cの中で更に反応させそして分離することも可能であり、ここで、純粋なジアリアルカーボネートは、このカラムの側流として(15)を運んで取り出され、ジアリアルカーボネートを含有している触媒釜残生成物(16)はこのカラムの足部の所で取り出され、そして未反応の開始材料および生じて来る低沸点の生成物はこのヘッドの(14)の所を通して取り出される。この触媒釜残生成物(16)は、適切な位置でこの過程の中に戻すことが可能であり、例えば該反応槽Aの上述した位置(13、13')または該反応槽B(13'')の中に戻すことが可能である。もし部分的な

不活性化が生じた場合、勿論、適切な位置で、この触媒釜残生成物の一部を取り出して(16')この触媒の取り出した一部を新しい触媒に置き換えることも可能である。該カラムCのヘッド生成物として生じる混合物は、生成物流れ(4)から(5)を通して、恐らくはこの圧力を均等化した後、このエステル交換過程に戻され得る。

【0072】均一に溶解しているか或は懸濁している触媒を用いる場合、カラムAの中で既に活性を示しそして該釜残生成物(4)の中に含まれている触媒は、本質的に、(5)の所でカラムBの中に送り込まれ、そしてその結果として、Bの反応槽ゾーンの中で活性を示す。しかしながら、ジアルキルカーボネート取り出し部位(10)の下で位置で、同じ種類の追加的触媒が或は第二触媒(13'')を送り込むことも更に可能である。不均一触媒を用いる場合、これらは、充填物の代わりとして、適切な形態の上記充填物との混合物としてか、或は好適には、組み込みカラムトレー上の床として用いられ得る。

【0073】カラムB中の反応は、50ミリバールから5バールの圧力、好適には0.1から3バールの圧力、特に好適には0.2から2バールの圧力、非常に特に好適には周囲圧力で行われる。反応ゾーンと表示するカラムBの領域内の温度は、100から300℃、好適には120から280℃、特に好適には140から260℃である。

【0074】反応して生成物を生じた、従って消費されたか、或は(7)または(8)を通してこれらの生成物と一緒にこの過程から出て行ったエダクト(educt)を、向流エステル交換の意味で、カラムAの中に送り込むことができるが、ここでは、該フェノール類を、(1')として、このカラムの上方末端に液状状態で導入することができ、そして該ジアルキルカーボネート類を、(2')として、該カラムAの足部の所で気体状態で導入することができる。しかしながら、該フェノール(11)とジアルキルカーボネート類(12)に好適なフィード位置は、該カラムBの中心および上方領域であり、ここでは、この位置で、純粋なジアルキルカーボネート、および上述した量の0から5重量%の基礎的アルコールを含んでいる混合物とは別に、20重量%以下、好適には10重量%以下のアルコールを含んでいるジアルキルカーボネート類とアルコール類の混合物を用いることも可能である。ジアルキルカーボネート類と80重量%以下の相当するアルコールとから成る混合物を用いることさえ可能であるが、もしこれらを用いる場合、図3に示すように、該カラムAから、蒸気フィード(6)の上の位置(12')の所でカラムBに加えられる。好適なアルコール量は、この混合物の全重量を基準にして、0.5から20重量%、特に好適には1から10重量%である。

【0075】図1および図3において、(a6)および(a5)は、それぞれカラムAおよびCのための通常の金属循環用ヒーターであり、(a7)および(a8)は、それぞれカラムAおよびCに対する、濃液分割装置が備わっているコンデンサであり、そして(a9)は、(2')の所でカラムAに送り込まれるジアルキルカーボネートのための蒸発装置である(図1)。

【0076】図4は、図2を補足する更に一層の詳細を示すものであり、これらは、例示具体例に関連して記述されている。

【0077】本発明に従う全反応段階で、同じ触媒を用いることが可能である。これらは、ジアルキルカーボネート/フェノールのエステル交換に関する文献で公知のエステル交換触媒、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウムおよびカルシウム、好適にはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム、特に好適にはリチウム、ナトリウムおよびカリウムの、水素化物、酸化物、水酸化物、アルコール類、アミド類および他の塩などである(US 3,642,858; US 3,803,201; EP 1092)。これらのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩類はまた、有機または無機酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、ステアリン酸、炭酸(炭酸塩または水素炭酸塩)、硝酸、シアン化水素酸、チオシアン酸、ホウ酸、錫酸、 C_1-C_{12} ステアノニックアシッド(stannonic acid)またはアンチモン酸などの塩類であってもよい。有効なアルカリ金属およびアルカリ土類金属の化合物は、好適には、酸化物、水酸化物、アルコール類、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩および水素炭酸塩であり、特に好適には水酸化物、アルコール類、酢酸塩、安息香酸塩または炭酸塩が用いられる。

【0078】上述したアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、反応させるべき反応混合物を基準にして0.001から2重量%、好適には0.005から0.9重量%、特に好適には0.01から0.5重量%の量で用いられる。

【0079】本発明に従って用いられ得る更に一層の触媒は、ルイス酸の金属化合物、例えば AlX_3 、 TiX_3 、 UX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_3 、 ZnX_2 、 FeX_3 および SnX_4 。[ここで、Xは、ハロゲン、アセトキシ、アルコキシまたはアリールオキシを表す]など[DE-OS(ドイツ国公開明細)2,528,412、2,552,907]、例えば四塩化チタン、チタニテトラフェノキサイド、チタニテトラエトキサイド、チタニテトライソプロピラート、チタニテトラドデシルラート、錫テトライソオクチラートおよびアルミニウムトリイソプロピラートなどであり、加うるに、0.001から20重量%の量で、一般式 $(R^{12})_4-Sn(Y)_x$ [式中、Yは、基 $OCOR^{12}$ 、OHまたはORを表し、ここで、 R^{12} は、 C_1-C_{12} -

アルキル、 C_6-C_{12} -アリールまたは C_1-C_{12} -アルキルアリールを表し、そして R^{12} は、 R^{12} とは独立して、 R^{12} の意味を有し、そしてxは1から3の整数を表す]を有する有機錫化合物、アルキル基の中に1から12個のC原子を有するジアルキル錫化合物またはビス-(トリアルキル錫)化合物、例えばトリメチル錫アセテート、トリエチル錫ベンゾエート、トリブチル錫アセテート、トリフェニル錫アセテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫アジベート、ジブチルジメトキシ錫、ジメチル錫グリコラート、ジブチルジエトキシ錫、水酸化トリエチル錫、ヘキサエチルスタノキサン、ヘキサブチルスタノキサン、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ブチル錫トリイソオクチラート、オクチル錫トリイソオクチラート、ブチルスタノニックアシッドおよびオクチルスタノニックアシッド[EP 879, EP 880, EP 39,452, DE-OS(ドイツ国公開明細)3,445,555, JP 79/63023]、炭酸のジエステルを基準にして0.001から20重量%、好適には0.005から5重量%の量で、式 $[-R, R^{12}Sn-O-]$ を有するポリマー状錫化合物、例えばポリ[オキシ(ジブチルスタニレン)]、ポリ[オキシ(ジオクチルスタニレン)]、ポリ[オキシ(ブチルフェニルスタニレン)]およびポリ[オキシ(ジフェニルスタニレン)][DE-OS(ドイツ国公開明細)3,445,552]、式 $[-R-Sn(OH)-O-]$ を有するポリマー状ヒドロキシスタノキサン類、例えばポリ(エチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(ブチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(オクチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(ウンデシルヒドロキシスタノキサン)およびポリ(ドデシルヒドロキシスタノキサン類)などである。

【0080】本発明に従って用いられ得る更に一層の錫化合物は酸化 $Sn(II)$ であり、これらは、式

【0081】

[化14] $X-R_1Sn-O-R_2Sn-Y$

[式中、XおよびYは、互いに独立して、OH、 SCn 、 OR^{12} 、 $OCOR^{12}$ またはハロゲンを表し、そしてRは、アルキル、アリールを表す]を有している(EP 0,338,760)。

【0082】本発明に従って用いられ得る更に一層の触媒は、三有機ホスフィン類、キレート化合物またはアルカリ金属のハロゲン化物などと一緒に用いられるか或はそれら無しで用いられる、鉛化合物、例えばカーボネート1モル当たり0.001から1モル、好適には0.005から0.25モルの量の $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、 $Pb(OCO-CH_3)_2$ 、 $Pb(OCO-C_2H_5)_2$ 、 $2LiCl$ 、 $Pb(OCO-CH_3)_2$ 、 $2PbPb$ [JP 57/176932, JP 01/093580]、他の鉛(II)化合物および鉛(IV)化合物、例えば PbO 、 PbO_2 、赤色鉛、亜鉛酸塩および鉛酸塩など [JP 01/093580]

0)、酢酸鉄(III)(JP 61/172852)、更に銅塩および/または金属錯体、例えばアルカリ金属、亜鉛、チタンおよび鉄の金属錯体(JP 89/005888)、ルイス酸とプロトン酸の組み合わせ[DE-OS(ドイツ国公開明細)3 445 553]またはSc、Cr、Mo、W、Mn、Au、Ga、In、Bi、Teおよびランタニド類の元素化合物(JP 338 760)などである。

【0083】更に、本発明に従う方法では、不均一触媒系も用いられ得る。上記不均一触媒系は、例えばケイ素とチタンのハロゲン化合物を集散的に加水分解することによって製造され得るケイ素とチタンの混合酸化物(JP 54/125817)、および $> 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の高いBET表面積を有する二酸化チタン[DE-OS(ドイツ国公開明細)403 6594]などである。

【0084】本発明に従う方法で好適に用いられ得る触媒は、錯化合物、チタン化合物およびジルコニウム化合物、並びに上述したアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物であり、特に好適に利用できる触媒は、有機錯化合物とチタンのテトラアルキルエステル類およびチタンのテトラアリールエステル類である。

【0085】ある場合には、用いるべき触媒の量は、文献中に述べられている量とは異なる可能性がある。

【0086】

【実施例】実施例1-4

下記の構造を有する向流エステル交換カラムAと反応カラム装置Bとの組み合わせにおけるエステル交換(図2の特定具体例として図4を参照)【ここには、上に示した表示に加えて下記の更に一層の記号が与えられている】

向流カラムA

底から上に向かって記述する構造:

F1: このカラムの基部に在る、長さが20 cmのサイホンによる液体釜液ドロオフ;

G1: カラムAの底部末端に在る、装置Bからの気体状ジアルキルカーボネート流れのためのフィード位置;

K1: $12 \times 10 \text{ cm}$ (トレー測定) のバブルキャップトレーが10個備わっている、内部直径が12 cmの絶縁ガラストレーカラム;

F2: カラムAの上部末端に在る、カラムBからの液体フェノール流れのための導入地点;

G2: 絶縁ガラス管を通してカラム装置Bに向かわせるための気体状ヘッド生成物のドロオフ。

【0087】反応カラム装置B

底から上に向かって記述する構造:

V1: レベル制御されている高沸点生成物のドロオフ(P1)が底部末端に備わっておりそしてカラムK2への連結片として絶縁ガラスエルボーが備わっている流下液槽式蒸発装置(約 0.1 m^2 の蒸発表面);

K2: $10 \times 10 \text{ cm}$ のバブルキャップトレーが5個備わっておりそして温度測定点T1が備わっている、内

部直径が10 cmの絶縁トレーカラム;

V2: 各々の直径が1 cmの内部蒸発器コイル(蒸発器の表面は約 0.15 m^2)が2本備わっておりそして内部温度測定点が底部末端と上部末端(T2、T3)に備わっている、長さが30 cmで内部直径が7.5 cmの、オイルで自動温度調節されているインテンシブクーラー(intensive cooler);

K3: $10 \times 10 \text{ cm}$ のバブルキャップトレーが10個備わっている、内部直径が10 cmの絶縁トレーカラム;

F3: カラムAからの液体釜液生成物(F1)のためのフィード地点;

K4: SULZER配列充填物DXが備わっている、長さが55 cmで内部直径が5 cmの絶縁カラム部分;

B1: 液体流れを測定するための2個の50 mL流れ測定トレーの間に在る、フェノール射出(F4)のための100 mLトレーが備わっている、カラムA用液体フェノール流れを射出するための特別な部分(長さ30 cm、内部直径5 cm);

K5: SULZER配列充填物DXが備わっている、長さが55 cmで内部直径が5 cmの絶縁カラム;

B2: ジアルキルカーボネートまたはジアルキルカーボネート/アルコール用フィード位置;(比較的高いアルコール含有量を有する開始材料の混合物を用いる場合、更に上、例えばE1に近い位置);

B3: (i) カラムAのための気体取り出し部(G3)、(ii) 調節可能なようにカラムK6に気体流れを送り込むための、バルブで調節可能なライン(G4)、および(iii) カラムK6からの液体流れを戻すための長さが50 cmの可変調節可能サイホン、が備わっている特別なトレー;

K6: SULZER配列充填物DXが備わっている、長さが55 cmで内部直径が5 cmの絶縁カラム;

G5: カラムAからの気体流れのための気体入り口管;

E1: フェノール用フィード位置;

K7: SULZER会社のEX配列充填物が充填されている、 $120 \times 5 \text{ cm}$ の絶縁部分;

P2: 還流コンデンサ、還流分割装置および還流測定が備わっているヘッド生成物ドロオフ地点。

【0088】K=カラム部分、V=蒸発装置/熱交換器、B=特別なトレー、F=液体フィードおよびドロオフ地点、G=気体フィードおよび取り出し地点、E=開始材料フィード、P=最終生成物ドロオフ地点、T=温度測定地点(本文中に示していない測定地点に関しては、図を参照することができる)。

【0089】カラムAのヘッド生成物ドロオフ地点(G2)は、絶縁ラインを通して、カラム装置Bの気体入り口管(G5)に連結されている。カラムAの釜液生成物ドロオフ地点(F1)は、絶縁ラインを通して、カラムBの自動分配(dosing)フィード地点(F3)に

連結されている。装置Bの特別なトレイ(B1)の所に在る液体取り出し部(F4)は、中間に流量用ポンプが連結されている加熱可能ラインを通して、カラムAの自動分配フィード地点(F2)に連結されている。

【0090】装置Bの特別なトレイ(B2)の所に在る気体取り出し部(G3)は、絶縁ラインを通して、カラムAの気体自動分配フィーダー(G1)に連結されている。高沸点の生成物混合物は、(P1)を通して装置Bの足部の所で取り出され、そして低沸点の生成物混合物は、この装置Bのヘッドの所で、(P2)を通して取り出される。

【0091】下記の技術に従い、記述したプラントの中で実験を実施した。

【0092】運転開始操作および運転条件：

1. このプラントに、予め設定した圧力下(全ての実施例において大気圧下)、公称負荷(nominal load)の下でP1を通してフェノールを充填し、そしてこのプラント全体でフェノールの自動分配が生じる強さのフェノール還流が生じるまで、蒸発装置V1とV2を200℃に設定する。

【0093】2. (F4)を通して流れるフェノールを、同じ値に設定する。

【0094】3. 触媒の自動分配(13を通して)およびDMCの自動分配(E2)を、予め設定した値に固定する。

【0095】4. 温度制御および還流制御下、表中に上げた値の間のヘッド温度T₁でメタノールとジメチルカーボネートの混合物をP2を通して取り出す。

【0096】5. K5から出て来る気体流れ(これは、バルブG4で制御されている)を用いて、温度T₂を、予め設定した値に調整する。

【0097】6. 予め設定した温度T₂値を通して、

フェノール自動分配(E1)を制御し、ここで、このフェノール自動分配は、T₂が上昇するにつれて低下し、そしてT₂が低下するにつれて上昇する。

【0098】7. 蒸発装置の温度V1およびV2を上昇させることによって、予め設定した温度T₁、T₂およびT₃値にし、そしてジフェニルカーボネート生成物混合物を、P1を通してカラムBの足部の所で取り出す。

【0099】8. (F4)を通してのフェノール循環を、予め設定した温度T₂値を通して制御し、このフェノール循環は、T₂が上昇するにつれて低下し、そしてT₂が低下するにつれて上昇する。

【0100】これらの実験条件および実験結果を表の中に示す。

【0101】本発明に従う方法を用いると、特別な質量連成およびエネルギー連成カラム組み合わせの中で、高度に富裕化されたジフェニルカーボネート画分とメタノール画分を同時に得ることができ、一方これは従来技術によっては不可能であることは、これらの実施例から明らかである。実施例4に続いて、ジメチルカーボネートとメタノールの混合物(ここでは8重量%のメタノール)をまた、収率の損失なしに、本発明に従う過程の適切な位置に導入することができる。カラムBの蒸発装置を通して導入したエネルギーは、自由に用いられ、全ての反応および輸送過程および分離過程を推進することができる。全ての蒸発過程および分離過程は直接的に連成していると共に、如何なる地点でも、凝縮と再蒸発を外部的に実施する必要がないことから、導入されたエネルギーを最適に利用することが可能である。

【0102】

【表1】

10

4. 三つ葉留銀分給された後、町民一人一人に町民カードを交付し、町民カードを提示して町民の権利を行使する。

2013年12月10日

DEI 51 R:OH

【式中、R¹は、下記の意味を有する】を有する基礎的アルコールとの混合物とを、該向流カラムAの中で、エステル交換触媒存在下の液相中、100から300℃の温度および0.05から20バールの圧力で反応させ、該混合物を該反応カラムBから気体状態で取り出し、そしてこの混合物は芳香族ヒドロキシル化合物A¹・Oに

27

を含んでいてもよく、そして釜残生成物としてA中で生じる、少量のジアルキルカーボネートが含まれているか否かに拘らずそして液体形態で均一に溶解している触媒が含まれているか否かに拘らず、式

【0106】

【化16】 $Ar^1-O-CO-O-R^1$

〔式中、 Ar^1 および R^1 は、下記の意味を有する〕を有するアルキルアリールカーボネート類と未反応の芳香族ヒドロキシル化合物との混合物を、該反応カラムBの底部に送り込み、そしてヘッド生成物としてA中で生じる、アルコール類とまだ未反応のジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシル化合物との気体状混合物を、該反応カラムBの上部に送り込むことで、これらを、Bの反応部分の中で、100から300℃の温度および0.05から8バールの圧力、60から95%の割合まで反応させ、ここで更に、該カラムBの下方部分中の釜残生成物としてジアルキルカーボネートを取り出し、そして、Aに戻すべき、該芳香族ヒドロキシル化合物の液体流れを、Bの中心部分およびAの釜残生成物のフィードの上で取り出し、このAに戻すべき、ジアルキルカーボネートが95から100重量部でありそしてそれから誘導されるアルコール類が0から5重量部である気体混合物と芳香族ヒドロキシル化合物を、該液体芳香族ヒドロキシル化合物のドロップとAからのヘッド生成物のインフィードとの間にあるBの中心部分で取り出し、そしてその誘導されたアルコール類が80から20重量%でありそしてジアルキルカーボネートが20から80重量%の混合物を、Bからのヘッド流れとして取り出し、そして反応したかまたは取り出されたジアルキルカーボネートおよび反応した芳香族ヒドロキシル化合物を、AまたはBへのフィードで供給するように、上述した装置の中で反応と分離を平行して行うことを特徴とする、エステル交換反応で知られているようなカラム装置中、本質的に公知のエステル交換触媒の存在下、0.1から10モル、好適には0.5から2モル、特に好適には0.8から1.2モルの式

【0107】

【化17】 $R^2-O-CO-O-R^2$

〔式中、 R^2 は、直鎖もしくは分枝の C_1-C_8 -アルキルもしくは C_1-C_8 -シクロアルキルを表す〕を有するジアルキルカーボネート類と式

【0108】

【化18】 Ar^2-OH

〔式中、 Ar^2 は、下記の意味を有する〕を有する芳香族ヒドロキシル化合物とのエステル交換を行うことによる、式

【0109】

【化19】 $Ar^1-O-CO-O-Ar^1$

〔式中、 Ar^1 は、未置換のフェニルか、1から3個の

28

C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシおよびハロゲン基で置換されているフェニルか、或はナフチルを表す〕を有するジアルキルカーボネート類の製造方法。

【0110】 2. 用いる該芳香族ヒドロキシル化合物がフェノールまたは異性体クレゾール類、好適にはフェノールであることを特徴とする第1項記載の方法。

【0111】 3. ジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネート、好適にはジメチルカーボネート

【0112】

【化20】 $R^1-O-CO-O-R^1$

を用いることを特徴とする第1項記載の方法。

【0113】 4. カラムA中の該反応を120から250℃、好適には140-230℃の温度で行うことを特徴とする第1項記載の方法。

【0114】 5. カラムA中の該反応を0.2から12バール、好適には0.5から10バールの圧力で行うことを特徴とする第1項記載の方法。

【0115】 6. カラムB中の該反応を120-280℃、好適には140から260℃の温度で行うことを特徴とする第1項記載の方法。

【0116】 7. カラムB中の該反応を0.1から3バール、好適には0.2から2バールの圧力で行うことを特徴とする第1項記載の方法。

【0117】 8. 該カラムAがトレーカラムであることを特徴とする第1項記載の方法。

【0118】 9. 該カラムBの反応部分をトレーカラムとして配置させそしてその蒸留分離部分を投げ込み充填または配列充填カラムとして配置させることを特徴とする第1項記載の方法。

【0119】 10. 該ジアルキルカーボネートをカラムBの中に送り込むときのジアルキルカーボネート/アルコール混合物中の基礎的アルコールの許容含有量が、該混合物の全重量を基準にして、0から5重量%の範囲を越えていてもよく、そして0から60重量%、好適には0.5から20重量%、特に好適には1から10重量%であることを特徴とする第1項記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明を例示する線図である。

【図2】 図2は本発明を例示する線図である。

【図3】 図3は本発明を例示する線図である。

【図4】 図4は本発明を例示する線図である。

【符号の説明】

A 反応槽

B 反応槽

a5 ヒーター

a6 ヒーター

a7 コンデンサ

a8 コンデンサ

フロントページの続き

(72)発明者 ハンス・ヨゼフ・ブイシュ
ドイツ連邦共和国デー47839クレーフェル
ト・ブランデンブルガーシュトラッセ28

(72)発明者 パウル・バグナー
ドイツ連邦共和国デー30597デュッセルド
ルフ・フリードリヒシュトラッセ12